

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :

3 090 352

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

18 73912

⑤① Int Cl⁸ : A 61 K 8/49 (2019.01), A 61 Q 5/10

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 21.12.18.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 26.06.20 Bulletin 20/26.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : HERCOUET Leïla, POURRET
Maxime, DEBAIN Jean-Daniel et AGACH Mickaël.

⑦③ Titulaire(s) : L'OREAL Société anonyme.

⑦④ Mandataire(s) : CASALONGA.

⑤④ Procédé de coloration et/ou d'éclaircissement des fibres kératiniques comprenant un indicateur coloré.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de coloration et/ou
d'éclaircissement des fibres kératiniques, en particulier des
fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, com-
prenant une étape de mélange d'une composition alcaline i)
et d'une composition ii) comprenant au moins un agent oxy-
dant chimique, au moins l'une des compositions i) et ii) com-
prenant un colorant direct apte à changer de couleur au
contact d'espèces radicalaires libres dérivées de l'oxygène,
jusqu'à ce que le mélange des compositions i) et ii) présente
un changement de couleur visible à l'œil nu.

FR 3 090 352 - A1



Description

Titre de l'invention : Procédé de coloration et/ou d'éclaircissement des fibres kératiniques comprenant un indicateur coloré

- [0001] La présente invention a pour objet un procédé de coloration et/ou d'éclaircissement des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant une étape de mélange d'une composition alcaline i) et d'une composition ii) comprenant au moins un agent oxydant chimique, au moins l'une des compositions comprenant un colorant direct apte à changer de couleur au contact d'espèces radicalaires libres dérivées de l'oxygène, jusqu'à ce que le mélange des compositions i) et ii) présente un changement de couleur visible à l'œil nu.
- [0002] Les procédés de coloration et/ou d'éclaircissement des fibres kératiniques humaines utilisés habituellement consistent généralement à utiliser deux compositions : une composition aqueuse comprenant au moins un agent oxydant et une composition alcaline (comprenant un colorant d'oxydation dans le cas d'un procédé de coloration), qui sont mélangées ensemble avant utilisation.
- [0003] Dans le cas de l'éclaircissement, l'agent oxydant a pour rôle de dégrader la mélanine des cheveux, ce qui, en fonction de la nature de l'agent oxydant présent, conduit à un éclaircissement plus ou moins prononcé des fibres.
- [0004] Dans le cas de la coloration, il a pour rôle d'activer l'oxydation des précurseurs de coloration d'oxydation et la formation des espèces colorées.
- [0005] L'agent oxydant généralement préféré est le peroxyde d'hydrogène.
- [0006] Les conditions de mélange des compositions alcaline et oxydante, notamment le temps de mélange et la manière de mélanger, sont susceptibles de varier d'un utilisateur à l'autre, et peuvent avoir un impact sur les propriétés rhéologiques et les qualités d'usage du mélange appliqué sur les fibres kératiniques. Le mélange ne doit pas être trop liquide pour ne pas couler, lors de son application, sur le visage, le cuir chevelu, ou en dehors des zones que l'on se propose de traiter, et être suffisamment fluide pour permettre une bonne répartition et un bon étalement le long des fibres kératiniques.
- [0007] Les conditions de mélange des compositions alcaline et oxydante peuvent également influencer les performances tinctoriales si la solubilisation des actifs tels que les colorants n'est pas suffisante.
- [0008] Il existe donc un réel besoin de disposer d'un procédé de coloration et/ou de décoloration permettant pour l'utilisateur un mélange des compositions alcaline et oxydante plus reproductible en termes de viscosité et une meilleure homogénéisation des actifs dans le mélange, de manière à conduire à des performances tinctoriales et/ou éclaircissantes mieux contrôlées sur les fibres kératiniques.

- [0009] La demanderesse a ainsi découvert de manière surprenante que l'utilisation dans au moins une des compositions alcaline et oxydante mises en œuvre dans un procédé de coloration et/ou d'éclaircissement, d'un colorant direct apte à changer de couleur au contact de radicaux libres dérivés de l'oxygène, qui joue le rôle d'indicateur du temps optimal de mélange desdites compositions, permet de satisfaire à ce besoin.
- [0010] L'invention a donc pour objet un procédé de coloration et/ou d'éclaircissement des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant une étape de mélange d'une composition alcaline i) et d'une composition ii) comprenant au moins un agent oxydant chimique, au moins l'une des compositions i) et ii) comprenant un colorant direct apte à changer de couleur au contact d'espèces radicalaires libres dérivées de l'oxygène, jusqu'à ce que le mélange des compositions i) et ii) présente un changement de couleur visible à l'œil nu.
- [0011] Plus précisément, l'invention a pour objet un procédé de coloration et/ou d'éclaircissement des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant au moins les étapes suivantes :
- a) mélanger
 - i) une composition comprenant au moins un agent alcalin et éventuellement au moins un précurseur de colorant d'oxydation et
 - ii) une composition comprenant au moins un agent oxydant chimique, au moins l'une des compositions i) et ii) comprenant au moins un colorant direct apte à changer de couleur au contact de radicaux libres dérivés de l'oxygène, jusqu'à ce que le mélange des compositions i) et ii) présente un changement de couleur visible à l'œil nu, puis
 - b) appliquer sur les fibres kératiniques le mélange des compositions i) et ii).
- [0012] Par « changement de couleur visible» du mélange des compositions i) et ii), on entend que le delta E (ΔE) entre la composition résultant du mélange des compositions i) et ii) définies ci-dessus, comprenant un colorant direct apte à changer de couleur au contact de radicaux libres dérivés de l'oxygène, et une composition résultant du mélange de compositions i') et ii') identiques aux compositions i) et ii) mais exempte de colorant direct apte à changer de couleur au contact de radicaux libres dérivés de l'oxygène, est inférieur ou égal à 10, de préférence inférieur ou égal à 8, mieux inférieur ou égal à 6.
- [0013] Le paramètre ΔE est évalué selon le protocole suivant.
- [0014] On mesure les paramètres colorimétriques des compositions dans le système CIE L* a* b* au moyen d'un spectrocolorimètre tel qu'un spectrocolorimètre Konica Minolta CM2600d (illuminant D65, angle 10°, composante spéculaire incluse) dans lequel L* représente l'intensité de la couleur, a* indique l'axe de couleur vert/rouge et b* l'axe de couleur bleu/jaune.

[0015] On calcule les valeurs de ΔE à partir des valeurs de L^* a^* b^* mesurées.

[0016] Le ΔE , qui est la variation de la couleur entre la composition résultant du mélange des compositions i) et ii), comprenant un colorant direct apte à changer de couleur au contact de radicaux libres dérivés de l'oxygène, et une composition résultant du mélange de compositions i') et ii') identiques aux compositions i) et ii) mais exemptes de colorant direct apte à changer de couleur au contact de radicaux libres dérivés de l'oxygène, est calculé à partir de la formule :

$$\Delta E = \sqrt{(L_1^* - L_0^*)^2 + (a_1^* - a_0^*)^2 + (b_1^* - b_0^*)^2}$$

dans laquelle L_1^* , a_1^* et b_1^* représentent les valeurs mesurées sur la composition résultant du mélange des compositions i) et ii) mises en œuvre selon le procédé selon l'invention, et L_0^* , a_0^* et b_0^* représentent les valeurs mesurées sur la composition résultant du mélange de compositions i') et ii') identiques aux compositions i) et ii) mais exemptes de colorant direct apte à changer de couleur au contact de radicaux libres dérivés de l'oxygène.

[0017] Le changement de couleur visible à l'œil nu du mélange des compositions i) et ii) est dû à la dégradation progressive de la couleur du colorant direct apte à changer de couleur au contact de radicaux libres dérivés de l'oxygène, une fois mis en contact avec les radicaux libres dérivés de l'oxygène générés lors de la mise en présence de la composition alcaline et de la composition comprenant l'agent oxydant chimique.

[0018] Ainsi, au bout d'un certain temps de mélange déterminé par le choix particulier du colorant, le mélange des compositions change de couleur, en particulier devient significativement moins coloré, voire incolore, ce qui indique que le mélange présente une viscosité satisfaisante permettant une qualité d'applications souhaitées et l'obtention de propriétés tinctoriales performantes, et est prêt à être appliqué sur les fibres kératiniques.

[0019] Le mélange des compositions issu du procédé selon l'invention présente de bonnes qualités d'usage, notamment d'application et de répartition sur les fibres kératiniques, en particulier les cheveux. Notamment il est facile à utiliser, ne coule pas et permet un étalement et une répartition faciles et homogènes le long des cheveux.

[0020] Lorsque le procédé selon l'invention est un procédé de coloration, il permet de plus d'obtenir des colorations puissantes, intenses, chromatiques et/ou peu sélectives, c'est-à-dire des colorations qui sont homogènes le long de la fibre, avec des écarts de coloration les plus faibles possibles tout au long d'une même fibre kératinique, qui comporte en général des zones différemment sensibilisées (c'est-à-dire abîmées) de sa pointe à sa racine.

[0021] Lorsque le procédé selon l'invention est un procédé d'éclaircissement, il permet d'obtenir de bonnes performances d'éclaircissement, notamment un éclaircissement

fort et homogène de la racine à la pointe.

[0022] L'invention a encore pour objet l'utilisation d'un colorant direct apte à changer de couleur au contact de radicaux libres dérivés de l'oxygène, comme indicateur de temps de mélange de compositions i) et ii).

[0023] Par « indicateur de temps de mélange de compositions i) et ii) », on entend un colorant dont la couleur change au cours du temps et qui permet d'indiquer que ledit mélange présente une viscosité satisfaisante permettant une qualité d'applications souhaitées et l'obtention de propriétés tinctoriales performantes, et qu'il est ainsi prêt à être appliqué sur les fibres kératiniques.

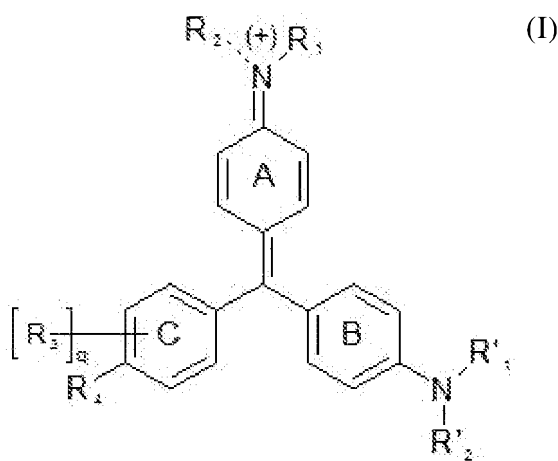
[0024] D'autres objets, caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

[0025] Dans ce qui va suivre, et à moins d'une autre indication, les bornes d'un domaine de valeurs sont comprises dans ce domaine, notamment dans les expressions « *compris entre* » et « *allant de ... à ...* ».

[0026] L'expression « *au moins un* » utilisée dans la présente description est équivalente à l'expression « *un ou plusieurs* ».

[0027] Dans le procédé de coloration et/ou d'éclaircissement des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, de l'invention, le colorant direct apte à changer de couleur au contact d'espèces radicalaires libres dérivées de l'oxygène peut être choisi parmi les colorants de types triarylméthanés ou cyanines méthiniques, et leurs mélanges.

[0028] Les colorants de type triarylméthane sont notamment choisis parmi les composés de formule (I) suivante, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs sels d'acides ou de bases, organiques ou minéraux, leurs solvates tels que les hydrates et leurs mélanges :



formule (I) dans laquelle,

- **R₁, R₂, R'₁ et R'₂**, identiques ou différents, représentent :
 - un atome d'hydrogène,

- un radical alkyle en C_1 à C_{20} , de préférence en C_1 à C_4 , linéaire ou ramifié, tel que méthyle, éthyle et propyle, ou
- un radical benzyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements SO_3^- ou SO_3H ;
- les radicaux R_3 , indépendamment les uns des autres, identiques ou différents, représentent :
 - un radical alkyle en C_1 à C_6 , de préférence en C_1 à C_4 , linéaire ou ramifié,
 - un radical hydroxyle,
 - un groupement SO_3^- ou SO_3H ,
 - ou alors deux radicaux R_3 adjacents forment ensemble un cycle à 6 chaînons insaturé, de préférence aromatique tel que benzo, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupement SO_3^- ou SO_3H ;
- q est un nombre entier valant de 0 à 4, de préférence de 1 à 4 ;
- R_4 représente :
 - un atome d'hydrogène, ou
 - un radical $-NR_5R_6$, avec R_5 et R_6 , indépendamment l'un de l'autre, identiques ou différents, représentant :
 - un atome d'hydrogène,
 - un radical alkyle en C_1 à C_6 , de préférence en C_1 à C_4 , linéaire ou ramifié, tel que méthyle, éthyle et propyle ;

[0029] étant entendu que :

♦ le radical R_2 est présent ou absent, symbolisé par la liaison en pointillée, lorsque R_2 est présent alors l'atome d'azote qui le porte est sous forme ammonium cationique, lorsque R_2 est absent alors l'atome d'azote qui le porte n'est pas chargé, (+) n'est pas présent, et

♦ le composé de formule (I) comprend éventuellement un ou plusieurs anions An^- et éventuellement un ou plusieurs cations M^+ pour assurer l'électroneutralité de la molécule ;

avec :

- An^- représentant un anion, de préférence choisi parmi les ions bromure, chlorure, méthylsulfate, toluènesulfonate ou un mélange de ces ions ; et

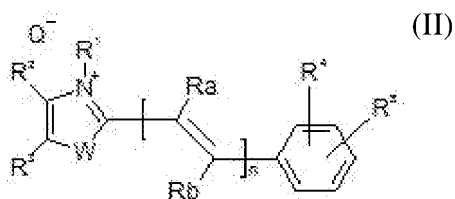
- M^+ représentant un cation, de préférence choisi parmi les ions sodium, potassium, magnésium, calcium, zinc, ammonium ou un mélange de ces ions.

[0030] De préférence, R_1 , R_2 , R'_1 et R'_2 , sont identiques dans la formule (I) telle que définie ci-dessus.

[0031] Plus particulièrement, les colorants de type triarylméthane sont choisis parmi les composés suivants, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs

Acid Blue 9	
Acid Green 50	
Basic Violet 14	
Basic Blue 7	

[0032] Les colorants de type cyanine méthinique sont notamment choisis parmi les composés de formule (II), leurs sels d'acide organique ou minéral, isomères optiques, isomères géométriques, et les solvates tels que les hydrates :

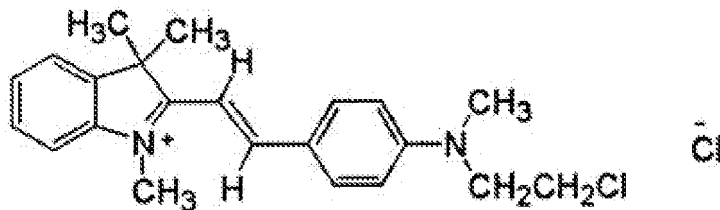


formule (II) dans laquelle :

- **n** représente un entier allant de 1 à 3, de préférence tel que 1 ;
- **Ra** et **Rb**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄ ; particulièrement **Rb** représente un atome d'hydrogène et plus particulièrement **Ra** et **Rb** représentent un atome d'hydrogène ;
- **R¹** représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₆, mieux en C₁-C₄, linéaire ou ramifié, tel que méthyle;
- **R²** et **R³** forment ensemble avec les atomes de carbone qui les portent un cycle benzo éventuellement substitué ;
- **R⁴** et **R⁵**, identiques ou différents, représentent :
 - un atome d'hydrogène, ou
 - un radical amino -NR⁶R⁷ avec R⁶ et R⁷ identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₆ éventuellement porteur d'un atome d'halogène, de préférence R⁶ représente un radical alkyle non substitué et R⁷ un radical alkyle porteur d'un atome d'halogène ;
- **W** représente un groupement CRR', avec R et R' identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄ ; de préférence un groupe alkyle en C₁-C₄, tel que méthyle ;
- **Q⁻** représente un contre-ion anionique.

[0033] De préférence, R₄ est un atome d'hydrogène et R⁵ est de préférence positionné sur l'atome de carbone 4 du cycle phényle, R⁵ représente particulièrement un groupement -NR⁶R⁷ dans la formule (II) telle que définie ci-dessus.

[0034] Dans un mode de réalisation particulier, le colorant de type cyanine méthinique est le Basic Red 13 de formule suivante :



ou l'un de ses isomères optiques, isomères géométriques, tautomères, sels d'acides

ou de bases, organiques ou minéraux, solvates tels que les hydrates, ou leurs mélanges.

[0035] Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, au moins un colorant direct apte à changer de couleur au contact d'espèces radicalaires libres dérivées de l'oxygène peut être choisi parmi l'Acid Blue 9, l'Acid Green 50, le Basic Violet 14, le Basic Blue 7, le Basic Red 13 et leurs mélanges.

[0036] Le ou les colorants directs aptes à changer de couleur au contact d'espèces radicalaires libres dérivées de l'oxygène peuvent être contenus dans la composition i) ou ii) en une quantité allant de 0,01 à 5 % en poids, de préférence de 0,05 à 2 % en poids, mieux de 0,075 à 1 % en poids par rapport au poids total de la composition i) ou ii).

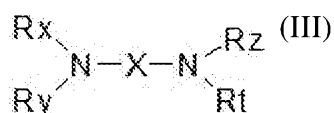
[0037] De préférence, le ou les colorants directs aptes à changer de couleur au contact d'espèces radicalaires libres dérivées de l'oxygène sont contenus dans la composition i) ou ii), ou dans les deux, mieux dans la composition i) ou ii). Plus préférentiellement, le ou les colorants directs aptes à changer de couleur au contact d'espèces radicalaires libres dérivées de l'oxygène sont contenus dans la composition ii).

[0038] Par agent alcalin, on entend tout agent permettant d'augmenter le pH de la composition dans laquelle il se trouve.

[0039] Il peut être minéral ou organique.

[0040] Plus particulièrement, le ou les agent(s) alcalin(s) utilisable(s) dans la composition i) de l'invention peut(vent) être choisi(s) parmi :

- a) l'ammoniaque ou l'hydroxyde d'ammonium,
- b) les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines, l'isopropanolamine, le 2-amino-2-méthyl-1-propanol, ainsi que leurs dérivés,
- c) les éthylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées,
- d) les hydroxydes minéraux ou organiques,
- e) les silicates de métaux alcalins tels que les métasilicates de sodium,
- f) les acides aminés de préférence basiques comme l'arginine, la glycine, la lysine, l'ornithine, la citruline et l'histidine, ou leurs sels de métal alcalin ou alcalino-terreux,
- g) les carbonates et bicarbonates particulièrement d'amine primaire, secondaire ou tertiaire, de métal alcalin ou alcalino-terreux, ou d'ammonium, et
- h) les composés de formule (III) suivante :



dans laquelle X est un reste alkylène en C₁-C₆ linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle ou alkyle en C₁-C₆, mieux en C₁-C₄ ; Rx, Ry, Rz et Rt, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₆, hydroxyalkyle en C₁-C₆, ou aminoalkyle en C₁-C₆.

[0041] On peut citer à titre d'exemple de tels composés de formule (III) le

1,3-diaminopropane et le 1,3-diamino-2-propanol.

- [0042] Les hydroxydes minéraux ou organiques sont, de préférence choisis parmi les hydroxydes d'un métal alcalin, les hydroxydes d'un métal alcalino-terreux, comme les hydroxydes de sodium ou de potassium, les hydroxydes d'un métal de transition, tels que les hydroxydes des métaux des groupes III, IV, V et VI de la classification périodique des éléments, les hydroxydes des lanthanides ou des actinides, les hydroxydes d'ammoniums quaternaires, et l'hydroxyde de guanidinium.
- [0043] L'hydroxyde peut être formé in situ comme, par exemple, l'hydroxyde de guanidine, formé par réaction d'hydroxyde de calcium et de carbonate de guanidine.
- [0044] Les agents alcalins préférés sont choisis en particulier parmi l'ammoniaque, l'hydroxyde d'ammonium, les alcanolamines comme la monoéthanolamine, la triéthanolamine et le 2-amino-2-méthyl-1-propanol, les hydroxydes d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, le carbonate d'ammonium ou de sodium, le bicarbonate d'ammonium ou de sodium, les silicates de métaux alcalins tels que les métasilicates de sodium, l'arginine, le glycinate de sodium ou de potassium et leurs mélanges, mieux parmi l'ammoniaque, l'hydroxyde d'ammonium, les alcanolamines comme la monoéthanolamine et leurs mélanges.
- [0045] Le ou les agent(s) alcalin(s) tels que définis précédemment peuvent être présents en une teneur totale, par exemple, de 0,01 à 20% en poids, notamment de 0,1 à 15% en poids, et de préférence de 1 à 10% en poids, mieux de 2 à 9% en poids par rapport au poids total de la composition i).
- [0046] Parmi les agents oxydants chimiques utilisables dans la composition ii) de l'invention, on peut notamment citer le peroxyde d'hydrogène, les composés susceptibles de produire le peroxyde d'hydrogène par hydrolyse tels que le peroxyde d'urée, ou les persels comme les perborates, les percarbonates et les persulfates, le peroxyde d'hydrogène étant particulièrement préféré.
- [0047] De préférence, le(s) agent(s) oxydant(s) chimique(s) est ou sont utilisé(s) en une proportion totale allant de 2 à 30% en poids, préférentiellement de 3 à 20% en poids, mieux encore de 5 à 15% en poids par rapport au poids total de la composition ii).
- [0048] Dans un mode réalisation préféré, le procédé met en œuvre un ou plusieurs oxydants chimiques, de préférence le peroxyde d'hydrogène.
- [0049] La composition i) peut en outre comprendre un ou plusieurs colorants d'oxydation.
- [0050] Les colorants d'oxydation sont généralement choisis parmi une ou plusieurs bases d'oxydation, éventuellement combinées à un ou plusieurs agents de couplage.
- [0051] À titre d'exemple, les bases d'oxydation sont choisies parmi les para-phénylènediamines, les bis(phényl)alkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques et les sels d'addition correspondants.
- [0052] Parmi les para-phénylènediamines qui peuvent être mentionnées, on trouve par

exemple la para-phénylènediamine, la para-toluènediamine, la 2-chloro-para-phénylènediamine, la 2,3-diméthyl-para-phénylènediamine, la 2,6-diméthyl-para-phénylènediamine, la 2,6-diéthyl-para-phénylènediamine, la 2,5-diméthyl-para-phénylènediamine, la N,N-diméthyl-para-phénylènediamine, la N,N-diéthyl-para-phénylènediamine, la N,N-dipropyl-para-phénylènediamine, la 4-amino-N,N-diéthyl-3-méthylaniline, la N,N-bis(β -hydroxyéthyl)-para-phénylènediamine, la 4-N,N-bis(β -hydroxyéthyl)amino-2-méthylaniline, 4-N,N-bis(β -hydroxyéthyl)amino-2-chloroaniline, la 2- β -hydroxyéthyl-para-phénylènediamine, la 2-méthoxyméthyl-para-phénylènediamine, la 2-fluoro-para-phénylènediamine, la 2-isopropyl-para-phénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl)-para-phénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl-para-phénylènediamine, la N,N-diméthyl-3-méthyl-para-phénylènediamine, la N-éthyl-N-(β -hydroxyéthyl)-para-phénylènediamine, la N-(β,γ -dihydroxypropyl)-para-phénylènediamine, la N-(4'-aminophényl)-para-phénylènediamine, la N-phényl-para-phénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl-para-phénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthyl-para-phénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl)-para-phénylènediamine, la 4-aminophénylpyrrolidine, la 2-thiényl-para-phénylènediamine, le 2- β -hydroxyéthylamino-5-aminotoluène et la 3-hydroxy-1-(4'-aminophényl)pyrrolidine et les sels d'addition correspondants avec un acide.

[0053] Parmi les para-phénylènediamines susmentionnées, on préfère en particulier la para-phénylènediamine, la para-toluènediamine, la 2-isopropyl-para-phénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl-para-phénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl-para-phénylènediamine, la 2,6-diméthyl-para-phénylènediamine, la 2,6-diéthyl-para-phénylènediamine, la 2,3-diméthyl-para-phénylènediamine, la N,N-bis(β -hydroxyéthyl)-para-phénylènediamine, la 2-chloro-para-phénylènediamine et la 2- β -acétylaminoéthyl-para-phénylènediamine et les sels d'addition correspondants avec un acide.

[0054] Parmi les bis(phényl)alkylènediamines qui peuvent être mentionnées, on trouve par exemple le N,N'-bis(β -hydroxyéthyl)-N,N'-bis(4'-aminophényl)-1,3-diaminopropanol, la N,N'-bis(β -hydroxyéthyl)-N,N'-bis(4'-aminophényl)éthylènediamine, la N,N'-bis(4'-aminophényl)tétraméthylènediamine, la N,N'-bis(β -hydroxyéthyl)-N,N'-bis(4'-aminophényl)tétraméthylènediamine, la N,N'-bis(4-méthylaminophényl)tétraméthylènediamine, la N,N'-bis(éthyl)-N,N'-bis(4'-amino-3'-méthylphényl)éthylènediamine et le

- 1,8-bis(2,5-diaminophénoxy)-3,6-dioxaoctane et les sels d'addition correspondants.
- [0055] Parmi les para-aminophénols qui sont mentionnés, on trouve par exemple le para-aminophénol, le 4-amino-3-méthylphénol, le 4-amino-3-fluorophénol, le 4-amino-3-chlorophénol, le 4-amino-3-hydroxyméthylphénol, le 4-amino-2-méthylphénol, le 4-amino-2-hydroxyméthylphénol, le 4-amino-2-méthoxyméthylphénol, le 4-amino-2-aminométhylphénol, le 4-amino-2-(β -hydroxyéthylaminométhyl)phénol et le 4-amino-2-fluorophénol et les sels d'addition correspondants avec un acide.
- [0056] Parmi les ortho-aminophénols qui peuvent être mentionnés, on trouve par exemple le 2-aminophénol, le 2-amino-5-méthylphénol, le 2-amino-6-méthylphénol et le 5-acétamido-2-aminophénol et les sels d'addition correspondants.
- [0057] Parmi les bases hétérocycliques qui peuvent être mentionnées, on trouve par exemple les dérivés de pyridine, de pyrimidine et de pyrazole.
- [0058] Parmi les dérivés de pyridine qui peuvent être mentionnés, on trouve les composés par exemple décrits dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, par exemple la 2,5-diaminopyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino-3-aminopyridine et la 3,4-diaminopyridine et les sels d'addition correspondants.
- [0059] D'autres bases d'oxydation de pyridine qui sont utiles dans la présente invention sont les bases d'oxydation de 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridine ou les sels d'addition correspondants décrits, par exemple, dans la demande de brevet FR 2 801 308. Des exemples qui peuvent être mentionnés comprennent la pyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, la 2-acétylaminopyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, la 2-morpholin-4-ylpyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, l'acide 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridine-2-carboxylique, la 2-méthoxypyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, le (3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-7-yl)méthanol, le 2-(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-5-yl)éthanol, le 2-(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-7-yl)éthanol, le (3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-2-yl)méthanol, la 3,6-diaminopyrazolo[1,5-a]pyridine, la 3,4-diaminopyrazolo[1,5-a]pyridine, la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,7-diamine, la 7-morpholin-4-ylpyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,5-diamine, la 5-morpholin-4-ylpyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, le 2-[(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-5-yl)(2-hydroxyéthyl)-amino]éthanol, le 2-[(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-7-yl)(2-hydroxyéthyl)-amino]éthanol, le 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-5-ol, le 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-4-ol, le 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-6-ol, le 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-7-ol, la 2- β -hydroxyéthoxy-3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la

2-(4-diméthylpipérazinium-1-yl)-3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; et les sels d'addition correspondants.

[0060] Plus particulièrement, les bases d'oxydation qui sont utiles dans la présente invention sont choisies parmi les 3-aminopyrazolo-[1,5-a]-pyridines et de préférence substituées sur l'atome de carbone 2 par :

- a) un groupe (di)(C₁-C₆)(alkyl)amino, ledit groupe alkyle pouvant être substitué par au moins un groupe hydroxy, amino, imidazolium ;
- b) un groupe hétérocycloalkyle contenant 5 à 7 chaînons et 1 à 3 hétéroatomes, éventuellement cationique, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C₁-C₆)alkyle, tel qu'un groupe di(C₁-C₄)alkylpipérazinium ; ou
- c) un groupe (C₁-C₆)alcoxy éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy tels qu'un groupe β-hydroxyalcoxy et les sels d'addition correspondants.

[0061] Parmi les dérivés de pyrimidine qui peuvent être mentionnés, on trouve les composés décrits, par exemple, dans les brevets DE 2359399 ; JP 88-169571 ; JP 05-63124 ; EP 0770375 ou la demande de brevet WO 96/15765, tels que la 2,4,5,6-tétraaminopyrimidine, la 4-hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy-5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'un équilibre tautomère existe.

[0062] Parmi les dérivés de pyrazole qui peuvent être mentionnés, on trouve les composés décrits dans les brevets DE 3843892, DE 4133957 et les demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FRA-2 733 749 et DE 195 43 988, tels que le 4,5-diamino-1-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-1-(β-hydroxyéthyl)pyrazole, le 3,4-diaminopyrazole, le 4,5-diamino-1-(4'-chlorobenzyl)pyrazole, le 4,5-diamino-1,3-diméthylpyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-phénylpyrazole, le 4,5-diamino-1-méthyl-3-phénylpyrazole, le 4-amino-1,3-diméthyl-5-hydrazinopyrazole, le 1-benzyl-4,5-diamino-3-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-3-tert-butyl-1-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-1-tert-butyl-3-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-1-(β-hydroxyéthyl)-3-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-(4'-méthoxyphényl)pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-hydroxyméthylpyrazole, le 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-isopropylpyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-isopropylpyrazole, le 4-amino-5-(2'-aminoéthyl)amino-1,3-diméthylpyrazole, le 3,4,5-triaminopyrazole, le 1-méthyl-3,4,5-triaminopyrazole, le 3,5-diamino-1-méthyl-4-méthylaminopyrazole, le

3,5-diamino-4-(β -hydroxyéthyl)amino-1-méthylpyrazole et les sels d'addition correspondants. On peut également utiliser le 4,5-diamino-1-(β -méthoxyéthyl)pyrazole.

[0063] Un 4,5-diaminopyrazole sera utilisé de préférence et encore plus préférentiellement le 4,5-diamino-1-(β -hydroxyéthyl)pyrazole et/ou un sel correspondant.

[0064] Les dérivés de pyrazole qui peuvent également être mentionnés comprennent les diamino-N,N-dihydropyrazolopyrazolones et en particulier ceux décrits dans la demande de brevet FR-A-2 886 136, tels que les composés suivants et les sels d'addition correspondants : la

2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, la

2-amino-3-éthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, la

2-amino-3-isopropylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, la

2-amino-3-(pyrrolidin-1-yl)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, la

4,5-diamino-1,2-diméthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one, la

4,5-diamino-1,2-diéthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one, la

4,5-diamino-1,2-di-(2-hydroxyéthyl)-1,2-dihydropyrazol-3-one, la

2-amino-3-(2-hydroxyéthyl)amino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, la

2-amino-3-diméthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, la

2,3-diamino-5,6,7,8-tétrahydro-1H,6H-pyridazino[1,2-a]pyrazol-1-one, la

4-amino-1,2-diéthyl-5-(pyrrolidin-1-yl)-1,2-dihydropyrazol-3-one, la

4-amino-5-(3-diméthylaminopyrrolidin-1-yl)-1,2-diéthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one, la

2,3-diamino-6-hydroxy-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one.

[0065] On utilisera de préférence la

2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one et/ou un sel correspondant.

[0066] On utilisera de préférence le 4,5-diamino-1-(β -hydroxyéthyl)pyrazole et/ou la 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one et/ou un sel correspondant comme bases hétérocycliques.

[0067] La composition selon l'invention peut éventuellement comprendre un ou plusieurs agents de couplage avantageusement choisis parmi ceux traditionnellement utilisés dans la coloration de fibres kératiniques.

[0068] Parmi ces agents de couplage, on peut en particulier mentionner les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les agents de couplage à base de naphthalène et les agents de couplage hétérocycliques ainsi que les sels d'addition correspondants.

[0069] On peut par exemple mentionner le 1,3-dihydroxybenzène, le

1,3-dihydroxy-2-méthylbenzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxybenzène, le

2,4-diamino-1-(β -hydroxyéthyl)oxy)benzène, le

2-amino-4-(β -hydroxyéthylamino)-1-méthoxybenzène, le 1,3-diaminobenzène, le

1,3-bis(2,4-diaminophénoxy)propane, la 3-uréidoaniline, le 3-uréido-1-diméthylaminobenzène, le sésamol, le 1-β-hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxybenzène, l'α-naphtol, le 2-méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxyindole, le 4-hydroxyindole, le 4-hydroxy-N-méthylindole, la 2-amino-3-hydroxypyridine, la 6-hydroxybenzomorpholine, la 3,5-diamino-2,6-diméthoxypyridine, le 1-N-(β-hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylènedioxybenzène, le 2,6-bis(β-hydroxyéthylamino)toluène, la 6-hydroxyindoline, la 2,6-dihydroxy-4-méthylpyridine, la 1-H-3-méthylpyrazol-5-one, la 1-phényl-3-méthylpyrazol-5-one, le 2,6-diméthylpyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl[3,2-c]-1,2,4-triazole et le 6-méthylpyrazolo[1,5-a]benzimidazole, le 2-méthyl-5-aminophénol, le 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino-2-méthylphénol, le 3-aminophénol, le 3-amino-2-chloro-6-méthylphénol, les sels d'addition correspondants avec un acide et les mélanges correspondants.

- [0070] En général, les sels d'addition de bases d'oxydation et d'agents de couplages qui peuvent être utilisés dans le contexte de l'invention sont en particulier choisis parmi les sels d'addition avec un acide, tels que les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les phosphates et les acétates.
- [0071] La/les base(s) d'oxydation représente(nt) chacune avantageusement 0,001% à 10% en poids, et de préférence 0,005% à 5% en poids par rapport au poids total de la composition i).
- [0072] Le/les agent(s) de couplage, s'ils sont présents, représente(nt) chacun avantageusement 0,001% à 10% en poids et de préférence 0,005% à 5% en poids par rapport au poids total de la composition i).
- [0073] Les compositions i) et/ou ii) peuvent en outre comprendre au moins un additif choisi parmi les corps gras de préférence liquides, les tensioactifs de préférence non-ioniques, les polymères cationiques et leurs mélanges.
- [0074] La ou les composition(s) i) et/ou ii) peut(vent) comprendre en outre un ou plusieurs corps gras, de préférence liquide(s) (ou huile(s)).
- [0075] Par « corps gras », on entend, un composé organique insoluble dans l'eau à température ordinaire (25°C) et à pression atmosphérique (760 mm de Hg) (solubilité inférieure à 5% et de préférence à 1% encore plus préférentiellement à 0,1%). Ils présentent dans leur structure au moins une chaîne hydrocarbonée comportant au moins 6 atomes de carbone ou un enchaînement d'au moins deux groupements siloxanes. En outre, les corps gras sont généralement solubles dans des solvants organiques dans les mêmes conditions de température et de pression, comme par exemple le chloroforme, l'éthanol le benzène, l'huile de vaseline ou le décaméthylcy-

clopentasiloxane.

- [0076] Par « huile » on entend un « corps gras » qui est liquide à température ambiante (25 °C), et à pression atmosphérique (760 mm Hg ou 1,013.105 Pa).
- [0077] On entend par « huile non siliconée » une huile ne contenant pas d'atome de silicium (Si) et une « huile siliconée » une huile contenant au moins un atome de silicium.
- [0078] Plus particulièrement, les corps gras sont choisis parmi les hydrocarbures en C₆-C₁₆, les huiles non siliconées (hydrocarbonées) à plus de 16 atomes de carbone, d'origine végétale, animale, minérale ou synthétique, les triglycérides d'origine végétale ou synthétique, les huiles fluorées, les alcools gras, les acides gras non salifiés, les esters d'acide gras et/ou d'alcool gras différents des triglycérides, les silicones, et leurs mélanges.
- [0079] Il est rappelé qu'au sens de l'invention, les alcools, esters et acides gras présentent plus particulièrement au moins un groupement hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant 6 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitué, en particulier par un ou plusieurs groupements hydroxyle (en particulier 1 à 4). S'ils sont insaturés, ces composés peuvent comprendre une à trois double-liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non.
- [0080] Comme hydrocarbures en C₆-C₁₆, on peut notamment citer les alcanes en C₆-C₁₆, ces derniers étant linéaires, ramifiés, éventuellement cycliques.
- [0081] A titre d'exemples, on peut citer l'hexane, le dodécane, les isoparaffines comme l'isohexadécane et l'isodécane.
- [0082] On peut aussi mentionner les composés suivants :
- un mélange d'alcanes ramifiés en C₁₅-C₁₆, par exemple celui qui est commercialisé par la société SEPPIC sous la dénomination EMOGREEN L15 ;
 - un mélange d'alcanes linéaires et/ou ramifiés en C₁₃-C₁₅, par exemple celui qui est commercialisé par la société SEPPIC sous la dénomination EMOSMART L15.
- [0083] Les huiles hydrocarbonées de plus de 16 atomes de carbone peuvent être linéaires ou ramifiées. Elles peuvent être choisies parmi les huiles minérales, les huiles de paraffine, la vaseline, l'huile de vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que Parléam®, le squalane, le squalène et leurs mélanges,
- [0084] Parmi les huiles hydrocarbonées d'origine végétale, on peut citer le perhydrosqualène végétal raffiné commercialisé sous la dénomination fitoderm par la société Cognis ; le squalane végétal commercialisé par exemple sous la dénomination Squalive par la société Biosynthis.
- [0085] A titre d'huiles hydrocarbonées d'origine animale, on peut citer le perhydrosqualène.
- [0086] Les triglycérides d'origine végétale ou synthétique, sont choisis de préférence parmi les triglycérides liquides d'acides gras comportant de 6 à 30 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque ou encore, plus particulièrement

parmi ceux présents dans les huiles végétales telles que par exemple les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, d'arara, de tournesol, de ricin, d'avocat, l'huile de jojoba, l'huile de beurre de karité ou les triglycérides synthétiques des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearinerie Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol® 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel, et leurs mélanges.

- [0087] Les huiles fluorées peuvent être choisies parmi le perfluorométhylcyclopentane et le perfluoro-1,3 diméthylcyclohexane, vendus sous les dénominations de "FLUTEC® PC1" et "FLUTEC® PC3" par la Société BNFL Fluorochemicals ; le perfluoro-1,2-diméthylcyclobutane ; les perfluoroalcane tels que le dodécafluoropentane et le tétradécafluorohexane, vendus sous les dénominations de "PF 5050®" et "PF 5060®" par la Société 3M, ou encore le bromoperfluorooctyle vendu sous la dénomination "FORALKYL®" par la Société Atochem ; le nonafluoro-méthoxybutane et le nonafluoroéthoxyisobutane ; les dérivés de perfluoromorpholine, tels que la 4-trifluorométhyl perfluoromorpholine vendue sous la dénomination "PF 5052®" par la Société 3M.
- [0088] Les alcools gras convenant à la mise en œuvre de l'invention sont plus particulièrement choisis parmi les alcools saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, comportant de 8 à 30 atomes de carbone. On peut citer par exemple l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique et leur mélange (alcool cétylstéarylique), l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique l'alcool linoléique, l'alcool ricinoléique, l'alcool undécylénique ou l'alcool linoléique et leurs mélanges.
- [0089] Les acides gras utilisables dans le cadre de l'invention, sont plus particulièrement choisis parmi les acides carboxyliques, saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, comportant de 6 à 30 atomes de carbone, en particulier de 9 à 30 atomes de carbone. Ils sont avantageusement choisis parmi l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide béhénique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linoléique et l'acide isostéarique, Ces acides gras sont dans la composition de l'invention non salifiés par des bases organiques ou minérales pour ne pas donner naissance à des savons.
- [0090] En ce qui concerne les esters d'acide gras et/ou d'alcools gras, différents des triglycérides mentionnés auparavant et des cires végétales; on peut citer notamment les esters de mono ou polyacides aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires en C₁-C₂₆, ou ramifiés en C₃-C₂₆ et de mono ou polyalcools aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires en C₁-C₂₆, ou ramifiés en C₃-C₂₆, le nombre total de carbone des esters étant supérieur ou égal à 6, plus avantageusement supérieur ou égal à 10.

- [0091] Parmi les monoesters, on peut citer le b  h  nate de dihydroabi  tyle ; le b  h  nate d'octyldod  cyle ; le b  h  nate d'isoc  tyle ; le lactate de c  tyle ; le lactate d'alkyle en C₁₂-C₁₅ ; le lactate d'isost  aryle ; le lactate de lauryle ; le lactate de linol  yle ; le lactate d'ol  yle ; l'octanoate de (iso)st  aryle ; l'octanoate d'isoc  tyle ; l'octanoate d'octyle ; l'octanoate de c  tyle ; l'ol  ate de d  cyle ; l'isost  arate d'isoc  tyle ; le laurate d'isoc  tyle ; le st  arate d'isoc  tyle ; l'octanoate d'isod  cyle ; l'ol  ate d'isod  cyle ; l'isononanoate d'isononyle ; le palmitate d'isost  aryle ; le ricinol  ate de m  thyle ac  tyle ; le st  arate de myristyle ; l'isononanoate d'octyle ; l'isononate de 2-  thylhexyle ; le palmitate d'octyle ; le p  largonate d'octyle ; le st  arate d'octyle ; l'  rucate d'octyldod  cyle ; l'  rucate d'ol  yle ; les palmitates d'  thyle et d'isopropyle, le palmitate de 2-  thylhexyle, le palmitate de 2-octyld  cyle, les myristates d'alkyles tels que le myristate d'isopropyle, de butyle, de c  tyle, de 2-octyldod  cyle, de myristyle, de st  aryle le st  arate d'hexyle, le st  arate de butyle, le st  arate d'isobutyle ; le malate de dioctyle, le laurate d'hexyle, le laurate de 2-hexyld  cyle et leurs m  langes.
- [0092] Toujours dans le cadre de cette variante, on peut   galement utiliser les esters d'acides di ou tricarboxyliques en C₄-C₂₂ et d'alcools en C₁-C₂₂ et les esters d'acides mono di ou tricarboxyliques et d'alcools di, tri, t  tra ou pentahydroxy en C₂-C₂₆.
- [0093] On peut notamment citer : le s  bacate de di  thyle ; le s  bacate de diisopropyle ; l'adipate de diisopropyle ; l'adipate de di n-propyle ; l'adipate de dioctyle ; l'adipate de diisost  aryle ; le mal  ate de dioctyle ; l'undecyl  nate de gly  cyle ; le st  arate d'octyldod  cyl st  aroyl ; le monoricinol  ate de penta  rythrityle ; le t  traisononanoate de penta  rythrityle ; le t  trap  largonate de penta  rythrityle ; le t  traisost  arate de penta  rythrityle ; le t  traoctanoate de penta  rythrityle ; le dicaprylate de propyl  ne glycol ; le dicapr  ate de propyl  ne glycol, l'  rucate de trid  cyle ; le citrate de triisopropyle ; le citrate de triisost  aryle ; trilactate de gly  cyle ; trioctanoate de gly  cyle ; le citrate de trioctyldod  cyle ; le citrate de triol  yle, le dioctanoate de propyl  ne glycol ; le diheptanoate de n  opentyl glycol ; le diisanonate de di  thyl  ne glycol ; et les dist  arates de poly  thyl  ne glycol et leurs m  langes.
- [0094] Parmi les esters cit  s ci-dessus, on pr  f  re utiliser les palmitates d'  thyle, d'isopropyle, de myristyle, de c  tyle, de st  aryle, le palmitate de 2-  thylhexyle, le palmitate de 2-octyld  cyle, les myristates d'alkyles tels que le myristate d'isopropyle, de butyle, de c  tyle, de 2-octyldod  cyle, le st  arate d'hexyle, le st  arate de butyle, le st  arate d'isobutyle ; le malate de dioctyle, le laurate d'hexyle, le laurate de 2-hexyld  cyle et l'isononanoate d'isononyle, l'octanoate de c  tyle et leurs m  langes.
- [0095] La ou les composition(s) peut(vent)   galement comprendre,    titre d'ester gras, des esters et di-esters de sucres d'acides gras en C₆-C₃₀, de pr  f  rence en C₁₂-C₂₂. Il est rappel   que l'on entend par « sucre », des compos  s hydrocarbon  s oxyg  n  s qui poss  dent plusieurs fonctions alcool, avec ou sans fonction ald  hyde ou c  tone, et qui

comportent au moins 4 atomes de carbone. Ces sucres peuvent être des monosaccharides, des oligosaccharides ou des polysaccharides.

- [0096] Comme sucres convenables, on peut citer par exemple le sucrose (ou saccharose), le glucose, le galactose, le ribose, le fucose, le maltose, le fructose, le mannose, l'arabinose, le xylose, le lactose, et leurs dérivés notamment alkylés, tels que les dérivés méthylés comme le méthylglucose.
- [0097] Les esters de sucres et d'acides gras peuvent être choisis notamment dans le groupe comprenant les esters ou mélanges d'esters de sucres décrits auparavant et d'acides gras en C_6 - C_{30} , de préférence en C_{12} - C_{22} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés. S'ils sont insaturés, ces composés peuvent comprendre une à trois double-liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non.
- [0098] Les esters selon cette variante peuvent être également choisis parmi les mono-, di-, tri- et tétra-esters, les polyesters et leurs mélanges.
- [0099] Ces esters peuvent être par exemple des oléate, laurate, palmitate, myristate, béhénate, cocoate, stéarate, linoléate, linolénate, caprate, arachidonates, ou leurs mélanges comme notamment les esters mixtes oléo-palmitate, oléo-stéarate, palmito-stéarate.
- [0100] Plus particulièrement, on utilise les mono- et di- esters et notamment les mono- ou di- oléate, stéarate, béhénate, oléopalmitate, linoléate, linolénate, oléostéarate, de saccharose, de glucose ou de méthylglucose.
- [0101] On peut citer à titre d'exemple le produit vendu sous la dénomination Glucate® DO par la société Amerchol, qui est un dioléate de méthylglucose.
- [0102] On peut aussi citer à titre d'exemples d'esters ou de mélanges d'esters de sucre d'acide gras :
- les produits vendus sous les dénominations F160, F140, F110, F90, F70, SL40 par la société Crodesta, désignant respectivement les palmito-stéarates de sucrose formés de 73 % de monoester et 27 % de di- et tri-ester, de 61 % de monoester et 39 % de di-, tri-, et tétra-ester, de 52 % de monoester et 48 % de di-, tri-, et tétra-ester, de 45 % de monoester et 55 % de di-, tri-, et tétra-ester, de 39 % de monoester et 61 % de di-, tri-, et tétra-ester, et le mono-laurate de sucrose;
 - les produits vendus sous la dénomination Ryoto Sugar Esters par exemple référencés B370 et correspondant au béhénate de saccharose formé de 20 % de monoester et 80 % de di-triester-polyester;
 - le mono-di-palmito-stéarate de sucrose commercialisé par la société Goldschmidt sous la dénomination Tegosoft® PSE.
- [0103] Le ou les corps gras ne comprennent pas de motif oxyalkyléné en C_2 - C_3 . De préférence ils ne contiennent pas de motif glycérolé. Plus particulièrement, les corps gras sont différents des acides gras.

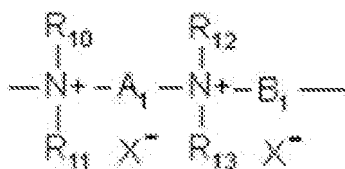
- [0104] De préférence, le corps gras est un composé liquide à la température de 25°C et à la pression atmosphérique, ou huile.
- [0105] Selon une variante préférée, les corps gras ne sont pas siliconés.
- [0106] Le(s) corps gras est ou sont de préférence choisi(s) parmi les hydrocarbures en C₆-C₁₆, les huiles hydrocarbonées à plus de 16 atomes de carbone, d'origine végétale, animale, minérale ou synthétique, les alcools gras, les esters d'acide gras et/ou d'alcool gras, ou leurs mélanges.
- [0107] Plus particulièrement, le(s) corps gras est ou sont choisi(s) parmi les huiles hydrocarbonées linéaires ou ramifiées, d'origine minérale ou synthétique, de plus de 16 atomes de carbone ou leurs mélanges, tels que ceux décrits ci-dessus, et par exemple l'huile minérale, et les alcools gras tels que ceux décrits ci-dessus, et par exemple l'alcool cétéarylique, et leurs mélanges.
- [0108] Lorsque la composition i) mise en œuvre dans le procédé de l'invention comprend un ou plusieurs corps gras, leur teneur totale varie de préférence de 1 à 60 % en poids, plus préférentiellement de 2 à 30 % en poids, mieux de 5 à 25 % en poids, encore plus préférentiellement de 10 à 20 % en poids, en poids par rapport au poids total de la composition i).
- [0109] Lorsque la composition i) mise en œuvre dans le procédé de l'invention comprend un ou plusieurs corps gras liquide(s), leur teneur totale varie de préférence de 1 à 60 % en poids, plus préférentiellement de 2 à 30 % en poids, mieux de 3 à 20 % en poids, encore plus préférentiellement de 5 à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition i).
- [0110] Lorsque la composition ii) mise en œuvre dans le procédé de l'invention comprend un ou plusieurs corps gras, leur teneur totale varie de préférence de 1 à 80% en poids, plus préférentiellement de 5 à 70 % en poids, mieux de 10 à 65 % en poids, encore plus préférentiellement de 20 à 60 % en poids par rapport au poids total de la composition ii).
- [0111] Lorsque la composition ii) mise en œuvre dans le procédé de l'invention comprend un ou plusieurs corps gras liquide(s), leur teneur totale varie de préférence de 1 à 80 % en poids, plus préférentiellement de 5 à 70 % en poids, mieux de 10 à 65 % en poids, encore plus préférentiellement de 20 à 60 % en poids, en poids par rapport au poids total de la composition ii).
- [0112] Les tensioactifs utilisables comme additifs sont notamment choisis parmi les tensioactifs anioniques, cationiques, amphotères ou zwitterioniques, et non-ioniques, et plus particulièrement parmi les tensioactifs non-ioniques.
- [0113] De préférence le ou les tensioactifs non ioniques sont choisis parmi les tensioactifs non ioniques oxyalkylénés (OA), mieux oxyéthylénés.
- [0114] Selon un mode particulier de réalisation, la ou les composition(s) i) et/ou ii)

comprend(nent) au moins un tensioactif non ionique oxyalkyléné (OA) comprenant un nombre de motifs OA allant de 1 à 9 et au moins un tensioactif non ionique oxyalkyléné (OA) comprenant au moins 10 motifs OA.

- [0115] De préférence, les tensioactifs non ioniques oxyalkylénés selon l'invention sont choisis parmi les tensioactifs non ioniques oxyéthylénés.
- [0116] De préférence, selon ce mode de réalisation, la composition i) ou ii) utilisée selon l'invention comprend au moins un tensioactif non ionique oxyéthyléné (OE) comprenant un nombre de motifs OE allant de 1 à 9 et au moins un tensioactif non ionique oxyéthyléné (OE) comprenant au moins 10 motifs OE.
- [0117] Les tensioactifs non ioniques oxyéthylénés comprenant un nombre de motifs OE allant de 1 à 9 et les tensioactifs non ioniques oxyéthylénés (OE) comprenant au moins 10 motifs OE peuvent être choisis parmi les catégories suivantes :
- ◆ les alkyl(C_8 - C_{24})phénols oxyéthylénés,
 - ◆ les alcools gras en C_8 - C_{30} , de préférence en C_{12} - C_{22} , saturés ou non, linéaires ou ramifiés, oxyéthylénés,
 - ◆ les amides, en C_8 - C_{30} , saturés ou non, linéaires ou ramifiés, oxyéthylénés,
 - ◆ les esters d'acides en C_8 - C_{30} , saturés ou non, linéaires ou ramifiés, et de polyéthylèneglycols,
 - ◆ les esters d'acides en C_8 - C_{30} , saturés ou non, linéaires ou ramifiés, et de sorbitol polyoxyéthylénés,
 - ◆ les huiles végétales oxyéthylénées, saturées ou non saturées, et leurs mélanges.
- [0118] De préférence le tensioactif non ionique oxyéthyléné comprenant au moins 10 motifs OE et le tensioactif non ionique oxyéthyléné comprenant de 1 à 9 motifs OE sont choisis parmi les alcools gras en C_8 - C_3 , oxyéthylénés, de préférence en C_{12} - C_{22} , mieux en C_{14} - C_{20} , saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, de préférence linéaires comme l'alcool cétylique, l'alcool oléique, l'alcool oléocétylique, l'alcool bénylique, l'alcool céarylique, l'alcool stéarylique, et leurs mélanges, et de préférence encore l'alcool stéarylique.
- [0119] On utilise de préférence comme tensioactif non ionique oxyéthyléné comprenant de 1 à 9 motifs OE, des tensioactifs non ioniques oxyéthylénés comprenant de 2 à 8, de préférence de 2 à 4 motifs OE, comme par exemple les produits d'addition d'oxyde d'éthylène et d'alcool stéarylique comme l'alcool stéarylique 2 OE (nom CTFA steareth-2).
- [0120] Les tensioactifs non ioniques oxyéthylénés comprenant au moins 10 motifs OE utilisés dans l'invention peuvent présenter notamment un nombre de groupements oxyéthylène allant de 10 à 50, de préférence de 15 à 30 et mieux de 15 à 25, comme par exemple les produits d'addition d'oxyde d'éthylène et d'alcool stéarylique comme

l'alcool stéarylique 20 OE (nom CTFA steareth-20).

- [0121] La teneur totale en tensioactif(s) non ionique(s) oxyalkyléné(s), de préférence oxyéthyléné(s) comprenant de 1 à 9 motifs oxyalkylène, de préférence oxyéthylène dans la composition i) ou ii) peut aller de 0,1 à 15 % en poids, de préférence de 0,5 à 10 % en poids et mieux de 1 à 6 % en poids par rapport au poids total de la composition i) ou ii).
- [0122] La teneur totale en tensioactifs non ioniques oxyalkylénés, de préférence oxyéthylénés comprenant au moins 10 groupements oxyalkylène, de préférence oxyéthylène, dans la composition i) ou ii) peut aller de 0,1 à 15 % en poids, de préférence de 0,5 à 10 % en poids, mieux de 1 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition i) ou ii).
- [0123] La quantité totale de tensioactifs non ioniques oxyalkylénés, de préférence oxyéthylénés, dans la composition i) ou ii) peut aller de 1 à 25 % en poids, de préférence de 2 à 15 % en poids et mieux de 3 à 7 % en poids par rapport au poids total de la composition i) ou ii).
- [0124] La composition i) ou ii) peut en outre contenir un ou plusieurs polymères cationiques.
- [0125] On entend par "polymère cationique", tout polymère comprenant des groupements cationiques et/ou des groupements ionisables en groupements cationiques. De préférence, le polymère cationique est hydrophile ou amphiphile. Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des groupements amines primaires, secondaires, tertiaires et/ou quaternaires pouvant soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.
- [0126] Les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés ont de préférence une masse molaire moyenne en poids (M_w) comprise entre 500 et $5 \cdot 10^6$ environ, de préférence comprise entre 10^3 et $3 \cdot 10^6$ environ.
- [0127] Parmi les polymères cationiques préférés dans le procédé de l'invention, on peut notamment citer l'homopolymère de sels (par exemple chlorure) de diméthyldiallylammonium par exemple le polyquaternium-6, tel que celui vendu sous la dénomination "MERQUAT 100" par la société NALCO, et les copolymères de sels (par exemple chlorure) de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide commercialisés notamment sous la dénomination "MERQUAT 550" ou "MERQUAT 7SPR".
- [0128] Parmi les polymères cationiques préférés dans le procédé de l'invention, on peut également citer les polymères de diammonium quaternaires contenant des motifs récurrents répondant à la formule (IV) suivante:



[0129] dans laquelle :

- R_{10} , R_{11} , R_{12} et R_{13} , identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, arylaliphatiques ou hydroxyalkylaliphatiques contenant de 1 à 6 atomes de carbone ; ou bien R_{10} , R_{11} , R_{12} et R_{13} , ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ; ou bien R_{10} , R_{11} , R_{12} et R_{13} représentent un radical alkyle en C_1 - C_6 , linéaire ou ramifié, substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou $-\text{CO}-\text{O}-R_{14}-D$ ou $-\text{CO}-\text{NH}-R_{14}-D$ où R_{14} est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;

[0130] - A_1 et B_1 représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 8 atomes de carbone, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et

- X^- désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique ;

- A_1 , R_{10} et R_{12} peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique;

- en outre si A_1 désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B_1 peut également désigner un groupement

$-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-D-\text{OC}-(\text{CH}_2)_n-$ dans lequel D désigne :

a) un reste de glycol de formule : $-\text{O}-Z-\text{O}-$, où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :

$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_x-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ou $-\text{[CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}]_y-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$

où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;

c) un reste de diamine bis-primaire de formule : $-\text{NH}-Y-\text{NH}-$, où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent

$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$;

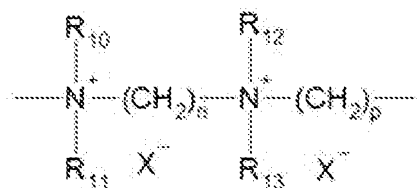
d) un groupement uréylène de formule : $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$.

[0131] De préférence, X^- est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

[0132] Ces polymères ont une masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) généralement

comprise entre 1000 et 100000.

- [0133] On peut utiliser plus particulièrement les polymères qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule (V) suivante :



- [0134] dans laquelle R_{10} , R_{11} , R_{12} et R_{13} , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ, n et p sont des nombres entiers variant de 2 à 8 environ et, X^- est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique. On peut citer en particulier le polymère de dénomination INCI Hexadimethrine chloride, tel que le composé de dénomination commerciale MEXOMERE PO proposé par la société CHIMEX.
- [0135] Lorsqu'un ou plusieurs polymères cationiques sont présents dans la composition i) ou ii) leur quantité totale peut aller de 0,01 à 5 % en poids, de préférence de 0,05 à 25 % en poids et mieux de 0,1 à 2 % en poids par rapport au poids total de la composition i) ou ii).
- [0136] De préférence, le rapport pondéral de mélange entre les compositions i) et ii), c'est-à-dire le rapport pondéral i)/ii) varie de 0,1 à 5, préférentiellement de 0,2 à 2, mieux de 0,5 à 1,5, encore plus préférentiellement de 0,5 à 1.
- [0137] De préférence, le temps de mélange des compositions i) et ii) varie de 20 secondes à 4 minutes, préférentiellement de 30 secondes à 3 minutes, mieux de 45 à 150 secondes avant que ledit mélange soit appliqué sur les fibres kératiniques.
- [0138] Selon un mode de réalisation, le procédé de coloration et/ou d'éclaircissement selon l'invention comprend en outre une étape consistant à laisser poser le mélange des compositions i) et ii) sur les fibres kératiniques, de préférence de 1 à 60 minutes environ, et plus préférentiellement de 10 à 45 minutes environ.
- [0139] Selon un mode de réalisation, le procédé de coloration et/ou d'éclaircissement selon l'invention comprend en outre une étape de rinçage et/ou de lavage.

L'invention a enfin pour objet l'utilisation d'un colorant direct apte à changer de couleur au contact de radicaux libres dérivés de l'oxygène, tel que ceux décrits ci-dessus, comme indicateur de temps de mélange de compositions i) et ii) telles que définies ci-dessus.

Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

EXEMPLES

On a préparé les compositions alcalines et oxydantes à partir des ingrédients suivants.

Les proportions sont indiquées en % en poids de matière active par rapport au poids total de la composition.

[Tableaux2]

Compositions alcalines	Base A	Base B1	Base B2
Steareth-2	1,35	1,35	1,35
Steareth-20	2,75	2,75	2,75
Alcool cétéarylique	8	8	8
Huile minérale	8	8	8
EDTA	0,5	0,5	0,5
Métabisulfite de sodium	0,22	0,22	0,22
Chlorure d'hexadiméthrine	0,22	0,22	0,22
Hydroxyde d'ammonium	7	7	7
Polyquaternium-6	0,37	0,37	0,37
Colorant indicateur- Acid Blue 9- Acid green 50	-	0,1-	-0,1
Eau qsp	100	100	100

[Tableaux3]

Compositions oxydantes	Oxydant A	Oxydant B1	Oxydant B2
Huile minérale	50	50	50
Steareth-2	3,5	3,5	3,5
Steareth-20	1,5	1,5	1,5
Tocophérol	0,2	0,2	0,2
Pyrophosphate tétrasodique	0,04	0,04	0,04
Etidronate tétrasodique	0,2	0,2	0,2
Salicylate de sodium	0,035	0,035	0,035
Peroxyde d'hydrogène	12	12	12
Colorant indicateur- Acid Blue 9- Basic Red 13	-	0,1-	-0,1
Eau qsp	100	100	100

[0140] On a réalisé ensuite les mélanges suivants en un rapport pondéral composition alcaline/composition oxydante de 1/2 :

- Base A + Oxydant A,
- Base A + Oxydant B1,
- Base A + Oxydant B2,
- Base A1 + Oxydant A, et
- Base A2 + Oxydant A.

[0141] On a ensuite mesuré les paramètres colorimétriques des mélanges dans le système CIE L^* a^* b^* au moyen d'un spectrocolorimètre Konica Minolta CM2600d (illuminant D65, angle 10° , composante spéculaire incluse) dans lequel L^* représente l'intensité de la couleur, a^* indique l'axe de couleur vert/rouge et b^* l'axe de couleur bleu/jaune.

[0142] On a suivi l'évolution des paramètres colorimétriques L^* a^* b^* des mélanges dans le temps, puis on a calculé le ΔE tel que défini ci-dessus. Il représente la variation de la couleur entre le mélange comprenant un indicateur coloré (Base A1 ou A2 + Oxydant A) ou (Base A + Oxydant B1 ou B2) et le mélange ne comprenant pas d'indicateur coloré (Base A + Oxydant A). Les résultats sont indiqués dans le tableau 4 ci-dessous.

[Tableaux4]

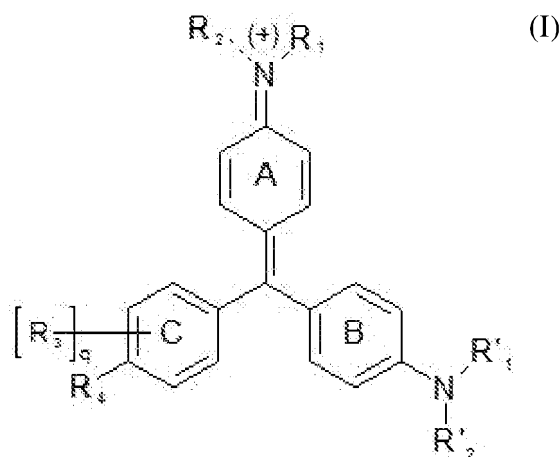
	Temps de mélange (seconde)	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔE
Base A + Oxydant A	60	92,12	-1,95	1,53	-
Base A + Oxydant B1	30	75,18	-21,71	-16,32	31,6
	60	77,52	-18,72	-13,2	26,7
	90	79,28	-16,14	-10,76	22,7
	120	83,32	-9,14	-4,96	13,1
	150	85,67	-4,48	-1,5	7,6
	180	86,54	-2,86	-0,28	5,9
	210	86,94	-2,16	0,27	5,3
Base A+ Oxydant B2	60	92,48	-0,73	3,75	2,6
Base B1 + Oxydant A	30	80,68	-16,59	-11,47	22,7
	60	85,92	-7	-3,87	9,7
	90	87,57	-3,57	-1,41	5,7
	120	88,13	-2,53	-0,58	4,6
Base B2 + Oxydant A	60	91,38	-2,88	6,65	5,3

[0143] Avec l'Acid Blue 9 dans la composition oxydante (oxydant B1), le temps de mélange optimal se situe autour de 2 minutes 30 secondes.

Avec l'Acid Blue 9 dans la composition alcaline (Base B1), le Basic Red 13 (oxydant B2) et l'Acid Green (Base B2), le temps de mélange optimal est d'une minute.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de coloration et/ou d'éclaircissement des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant une étape de mélange d'une composition alcaline i) et d'une composition ii) comprenant au moins un agent oxydant chimique, au moins l'une des compositions i) et ii) comprenant un colorant direct apte à changer de couleur au contact d'espèces radicalaires libres dérivées de l'oxygène, jusqu'à ce que le mélange des compositions i) et ii) présente un changement de couleur visible à l'œil nu.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend au moins les étapes suivantes :
- mélanger i) une composition comprenant au moins un agent alcalin et éventuellement au moins un précurseur de colorant d'oxydation et ii) une composition comprenant au moins un agent oxydant chimique, au moins l'une des compositions i) et ii) comprenant au moins un colorant direct apte à changer de couleur au contact de radicaux libres dérivés de l'oxygène, jusqu'à ce que le mélange des compositions i) et ii) présente un changement de couleur visible à l'œil nu, puis
 - appliquer sur les fibres kératiniques le mélange des compositions i) et ii).
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le colorant direct apte à changer de couleur au contact d'espèces radicalaires libres dérivées de l'oxygène est choisi parmi les colorants de types triarylméthanes ou cyanines méthiniques, et leurs mélanges.
- [Revendication 4] Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que les colorants de type triarylméthane sont choisis parmi les composés de formule (I) suivante, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs sels d'acides ou de bases, organiques ou minéraux, leurs solvates tels que les hydrates et leurs mélanges :



formule (I), dans laquelle,

- R_1 , R_2 , R'_1 et R'_2 , identiques ou différents, représentent :
 - un atome d'hydrogène,
 - un radical alkyle en C_1 à C_{20} , de préférence en C_1 à C_4 , linéaire ou ramifié, tel que méthyle, éthyle et propyle, ou
 - un radical benzyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements SO_3^- ou SO_3H ;
- les radicaux R_3 , indépendamment les uns des autres, identiques ou différents, représentent :
 - un radical alkyle en C_1 à C_6 , de préférence en C_1 à C_4 , linéaire ou ramifié,
 - un radical hydroxyle,
 - un groupement SO_3^- ou SO_3H ,
 - ou alors deux radicaux R_3 adjacents forment ensemble un cycle à 6 chaînons insaturé, de préférence aromatique tel que benzo, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupement SO_3^- ou SO_3H ;
- q est un nombre entier valant de 0 à 4, de préférence de 1 à 4 ;
- R_4 représente :
 - un atome d'hydrogène, ou
 - un radical $-NR_5R_6$, avec R_5 et R_6 , indépendamment l'un de l'autre, identiques ou différents, représentant :
 - un atome d'hydrogène,
 - un radical alkyle en C_1 à C_6 , de préférence en C_1 à C_4 , linéaire ou ramifié, tel que méthyle,

éthyle et propyle ;

étant entendu que :

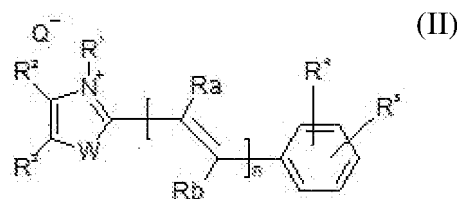
- ◆ le radical R_2 est présent ou absent, symbolisé par la liaison en pointillée, lorsque R_2 est présent alors l'atome d'azote qui le porte est sous forme ammonium cationique, lorsque R_2 est absent alors l'atome d'azote qui le porte n'est pas chargé, (+) n'est pas présent, et
- ◆ le composé de formule (I) comprend éventuellement un ou plusieurs anions An^- et éventuellement un ou plusieurs cations M^+ pour assurer l'électroneutralité de la molécule ;

avec :

- An^- représentant un anion, de préférence choisi parmi les ions bromure, chlorure, méthylsulfate, toluènesulfonate ou un mélange de ces ions ; et
- M^+ représentant un cation, de préférence choisi parmi les ions sodium, potassium, magnésium, calcium, zinc, ammonium ou un mélange de ces ions.

[Revendication 5] Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que R_1 , R_2 , R'_1 et R'_2 , sont identiques.

[Revendication 6] Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que les colorants de type cyanine méthinique sont choisis parmi les composés de formule (II), leurs sels d'acide organique ou minéral, isomères optiques, isomères géométriques, et les solvates tels que les hydrates :



formule (II) dans laquelle :

- **n** représente un entier allant de 1 à 3, de préférence tel que 1 ;
- **Ra** et **Rb**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C_1 - C_4 ; particulièrement **Rb** représente un atome d'hydrogène et plus particulièrement **Ra** et **Rb** représentent un atome d'hydrogène ;
- **R¹** représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C_1 - C_6 , mieux en C_1 - C_4 , linéaire ou ramifié, tel que méthyle ;
- **R²** et **R³** forment ensemble avec les atomes de carbone qui les

portent un cycle benzo éventuellement substitué ;

- **R⁴** et **R⁵**, identiques ou différents, représentent :
 - un atome d'hydrogène, ou
 - un radical amino –NR⁶R⁷ avec R⁶ et R⁷ identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₆ éventuellement porteur d'un atome d'halogène, de préférence R⁶ représente un radical alkyle non substitué et R⁷ un radical alkyle porteur d'un atome d'halogène ;
- **W** représente un groupement CRR', avec R et R' identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄ ; de préférence un groupe alkyle en C₁-C₄ tel que méthyle ;
- **Q** · représente un contre-ion anionique.

[Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le colorant direct apte à changer de couleur au contact d'espèces radicalaires libres dérivées de l'oxygène est choisi parmi l'Acid Blue 9, l'Acid Green 50, le Basic Violet 14, le Basic Blue 7, le Basic Red 13 et leurs mélanges.

[Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les colorants directs aptes à changer de couleur au contact d'espèces radicalaires libres dérivées de l'oxygène sont contenus dans la composition i) ou ii) en une quantité totale allant de 0,01 à 5 % en poids, de préférence de 0,05 à 2 % en poids, mieux de 0,075 à 1 % en poids par rapport au poids total de la composition i) ou ii).

[Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition alcaline i) comprend un ou plusieurs agents alcalins choisis parmi l'ammoniaque, l'hydroxyde d'ammonium, les alcanolamines comme la monoéthanolamine, la triéthanolamine et le 2-amino-2-méthyl-1-propanol, les hydroxydes d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, le carbonate d'ammonium ou de sodium, le bicarbonate d'ammonium ou de sodium, les silicates de métaux alcalins tels que les métasilicates de sodium, l'arginine, le glycinate de sodium ou de potassium et leurs mélanges, mieux parmi l'ammoniaque, l'hydroxyde d'ammonium, les alcanolamines comme la monoéthanolamine et leurs

mélanges.

- [Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition alcaline i) comprend un ou plusieurs agents alcalins en une teneur totale allant de 0,01 à 20 % en poids, notamment de 0,1 à 15 % en poids, et de préférence de 1 à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition i).
- [Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène.
- [Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le(s) agent(s) oxydant(s) chimique(s) est ou sont utilisé(s) en une teneur totale allant de 2 à 30 % en poids, préférentiellement de 3 à 20 % en poids, mieux encore de 5 à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition ii).
- [Revendication 13] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les compositions i) et/ou ii) comprennent en outre au moins un additif choisi parmi les corps gras de préférence liquides, les tensioactifs de préférence non-ioniques, les polymères cationiques et leurs mélanges.
- [Revendication 14] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport pondéral de mélange entre les compositions i) et ii) varie de 0,1 à 5, préférentiellement de 0,2 à 2, mieux de 0,5 à 1,5.
- [Revendication 15] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le temps de mélange des compositions i) et ii) varie de 20 secondes à 4 minutes, préférentiellement de 30 secondes à 3 minutes, mieux de 45 à 150 secondes, avant que ledit mélange soit appliqué sur les fibres kératiniques.
- [Revendication 16] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ΔE est inférieur ou égal à 10, de préférence inférieur ou égal à 8, ledit ΔE étant calculé à partir des paramètres colorimétriques dans le système CIE $L^* a^* b^*$ mesurés au moyen d'un spectrocromimètre, et répondant à la formule :

$$\Delta E = \sqrt{(L_1^* - L_0^*)^2 + (a_1^* - a_0^*)^2 + (b_1^* - b_0^*)^2}$$

dans laquelle L_1^* , a_1^* et b_1^* représentent les valeurs mesurées sur la composition résultant du mélange des compositions i) et ii), et L_0^* , a_0^* et b_0^* représentent les valeurs mesurées sur la composition résultant du mélange de compositions i') et ii') identiques aux compositions i) et ii)

mais exemptes de colorant direct apte à changer de couleur au contact de radicaux libres dérivés de l'oxygène.

[Revendication 17] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape consistant à laisser poser le mélange des compositions i) et ii) sur les fibres kératiniques, de préférence de 1 à 60 minutes environ, et plus préférentiellement de 10 à 45 minutes environ.

[Revendication 18] Utilisation d'un colorant direct apte à changer de couleur au contact de radicaux libres dérivés de l'oxygène, tel que défini dans les revendications 3 à 7, comme indicateur de temps de mélange de compositions i) et ii) telles que définies aux revendications 1 et 2.

[Revendication 19] Utilisation selon la revendication 18, caractérisée en ce que le ΔE est inférieur ou égal à 10, de préférence inférieur ou égal à 8, ledit ΔE étant calculé à partir des paramètres colorimétriques dans le système CIE $L^* a^* b^*$ mesurés au moyen d'un spectrocolorimètre, et répondant à la formule :

$$\Delta E = \sqrt{(L_1^* - L_0^*)^2 + (a_1^* - a_0^*)^2 + (b_1^* - b_0^*)^2}$$

dans laquelle L_1^* , a_1^* et b_1^* représentent les valeurs mesurées sur la composition résultant du mélange des compositions i) et ii), et L_0^* , a_0^* et b_0^* représentent les valeurs mesurées sur la composition résultant du mélange de compositions i') et ii') identiques aux compositions i) et ii) mais exemptes de colorant direct apte à changer de couleur au contact de radicaux libres dérivés de l'oxygène.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 862509
FR 1873912

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 20 août 2010 (2010-08-20), anonymous: "Permanent Colour", XP055625938, extrait de www.gnpd.com Database accession no. 1377133	1,3-5, 7-17	A61K8/49 A61Q5/10
A	* le document en entier *	2,6,18, 19	
X	----- EP 1 133 978 A2 (KAO CORP [JP]) 19 septembre 2001 (2001-09-19)	1-3,6, 8-17	
A	* alinéas [0006], [0034] - [0036], [0045] - [0049] * * tableaux 2, 4-6 * -----	4,5,7	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			A61K A61Q
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
7 octobre 2019		Paul Soto, Raquel	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1873912 FA 862509

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1133978 A2	19-09-2001	DE 60114058 T2	03-08-2006
		EP 1133978 A2	19-09-2001
		US 6547834 B1	15-04-2003
